

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-104971

(43)Date of publication of application : 21.04.2005

(51)Int.Cl.

C07D209/86  
C07D209/88  
C09K 11/06  
H05B 33/14

(21)Application number : 2004-258365

(71)Applicant : QINGHUA UNIV  
BEIJING VISIONOX  
TECHNOLOGY CO LTD

(22)Date of filing : 06.09.2004

(72)Inventor : QIU YONG  
QIAO JUAN  
O KENKA  
O RITSUTAKU  
DAN REN  
RAI KOTETSU

(30)Priority

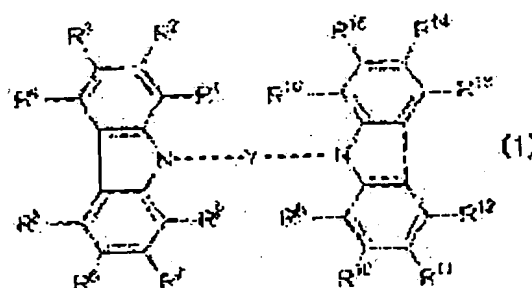
Priority number : 2003 2003156364 Priority date : 05.09.2003 Priority country : CN

(54) CARBAZOLE DERIVATIVE AND ITS USE FOR ORGANIC EL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbazole derivative which is used as a host material of a triplet luminescent dye, has high energy and stability, prevents reverse flow of energy between a dye molecule and a host material molecule, improves luminance and efficiency of a corresponding organic EL element especially efficiency of blue light emitting phosphorescent EL element, and extends a life of the element simultaneously.

SOLUTION: The carbazole derivative having general formula (1), has a glass transition temperature ranging



70-220°C, a triplet energy value of 2.62 eV or more, and a molecular structure comprising two carbazole groups.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-104971

(P2005-104971A)

(43) 公開日 平成17年4月21日 (2005. 4. 21)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C07D 209/86

C07D 209/88

C09K 11/06

H05B 33/14

F I

C07D 209/86

C07D 209/88

C09K 11/06 645

C09K 11/06 660

H05B 33/14 B

テーマコード (参考)

3K007

4C204

審査請求 未請求 請求項の数 22 O L (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2004-258365 (P2004-258365)  
(22) 出願日 平成16年9月6日 (2004. 9. 6)  
(31) 優先権主張番号 03156364. 3  
(32) 優先日 平成15年9月5日 (2003. 9. 5)  
(33) 優先権主張国 中国 (CN)

(71) 出願人 598098331  
清華大学  
中華人民共和国北京市海淀区清華大学 100084  
(71) 出願人 504337718  
北京維信諾科技有限公司  
中華人民共和国北京市海淀区上地信息路 11 号  
(74) 代理人 100105061  
弁理士 児玉 喜博  
(74) 代理人 100122954  
弁理士 長谷部 善太郎  
(72) 発明者 邱 勇  
中華人民共和国北京市海淀区清華園清華大学有機光電子実験室

最終頁に続く

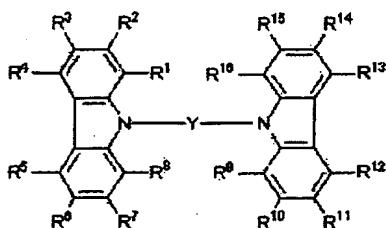
(54) 【発明の名称】 カルバゾール誘導体及び有機 EL 素子への応用

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 三重項発光色素のホスト材料として使われ、高エネルギーと安定性があり、色素分子とホスト材料分子間のエネルギー逆流を防止し、対応する有機EL素子の輝度と効率、特に青色発光の燐光EL素子の効率を向上させ、同時に素子寿命を延ばすカルバゾール誘導体の提供。

【解決手段】 ガラス転移温度は70℃から220℃までの間にあり、その三重項エネルギー値は2.62eV以上あり、その分子構造に二つのカルバゾール基がある、一般式 (I) を有するカルバゾール誘導体。

一般式 (I)



【選択図】 なし

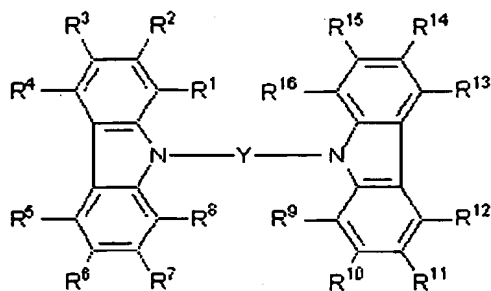
(2)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

次の分子構造式で示されるカルバゾール誘導体。

## 【化1】



一般式(1)

上記構造式中、Yは、アルキル基とアリール基とを連結する基、アルキル基とアリール基とアルキレン基とを連結する基、アルキル基とスピロ構造を結ぶ非平面的基構造、アリール基とスピロ構造を結ぶ非平面的基構造又はアルキル基とアリール基並びにスピロ構造を結ぶ非平面的基構造の中から選ばれる一種であり、R<sup>1</sup>—R<sup>16</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、フルオロアルキル基、ハロゲン原子又はシアン基の中から選ばれる一種である。

## 【請求項2】

請求項1に記載のカルバゾール誘導体は、ガラス転移温度が70℃から220℃までの間にあり、その三重項エネルギー値が2.62eV以上にあることを特徴とする。

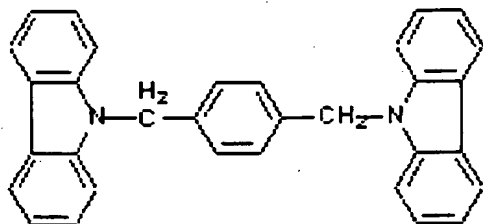
## 【請求項3】

請求項1又は2に記載のカルバゾール誘導体は、分子構造式にあるYはアルキル基とアリール基を結ぶ基であり、この基にあるアルキル基の好ましい炭素数は1-3であり、基にあるアリール基は置換又は非置換の好ましい炭素数が6-50のアリール基であることを特徴とする。

## 【請求項4】

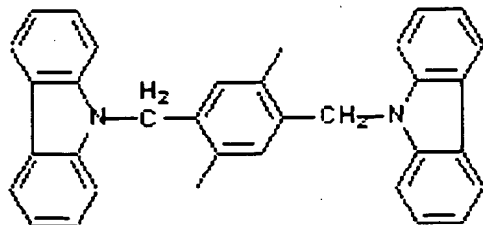
請求項1～3のいずれかに記載のカルバゾール誘導体は、以下の分子構造式から選ばれたものであることを特徴とする。

## 【化2】



分子構造式(2)

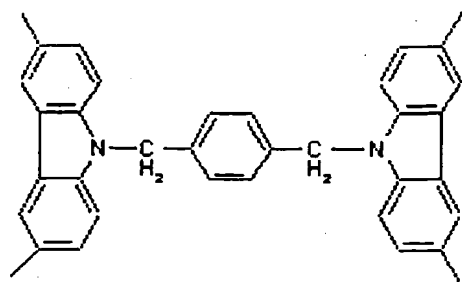
## 【化3】



分子構造式(3)

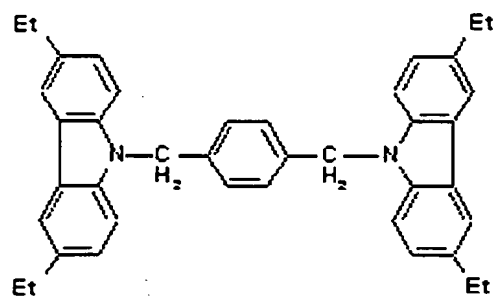
(3)

【化4】



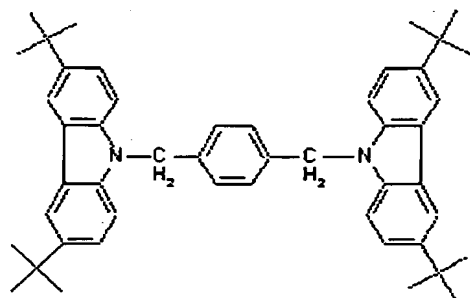
分子構造式 (4)

【化5】



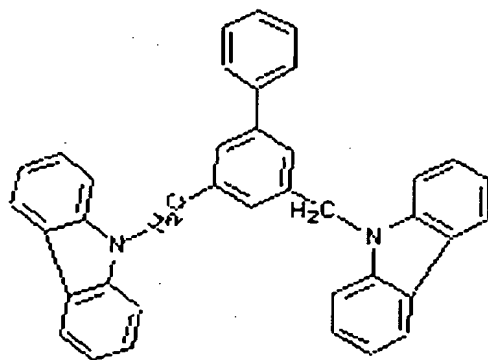
分子構造式 (5)

【化6】



分子構造式 (6)

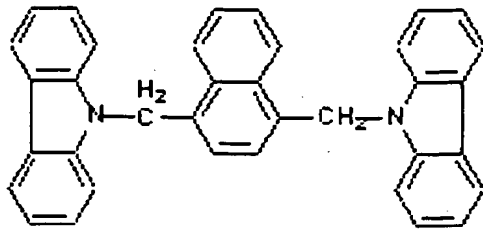
【化7】



分子構造式 (7)

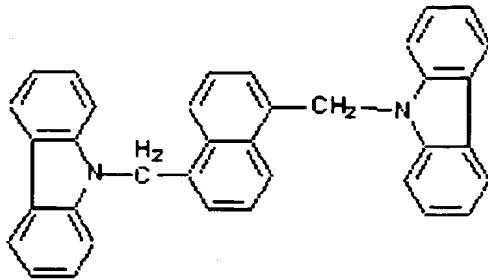
(4)

【化8】



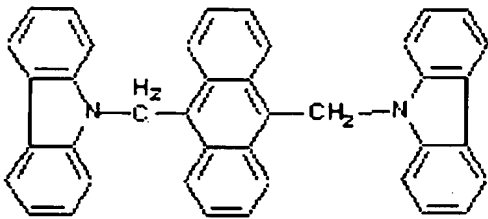
分子構造式 (8)

【化9】



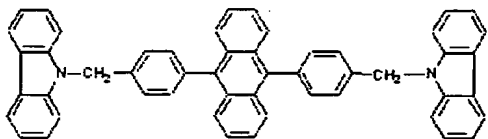
分子構造式 (9)

【化10】



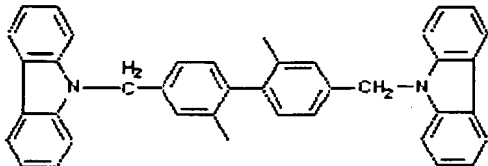
分子構造式 (10)

【化11】



分子構造式 (11)

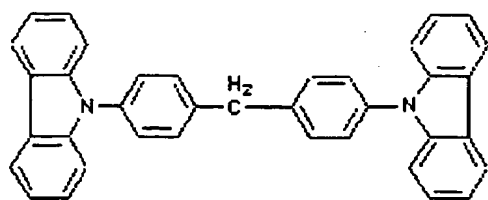
【化12】



分子構造式 (12)

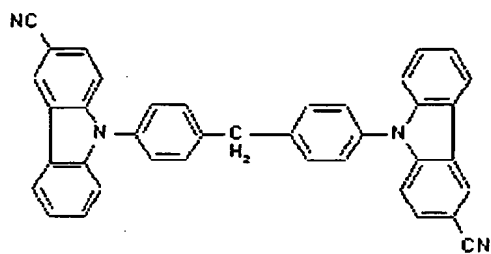
(5)

【化13】



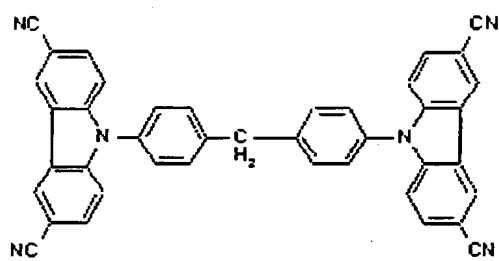
分子構造式 (16)

【化14】



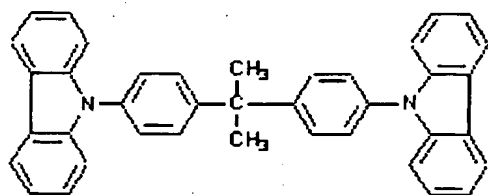
分子構造式 (17)

【化15】



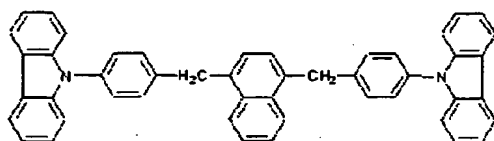
分子構造式 (18)

【化16】



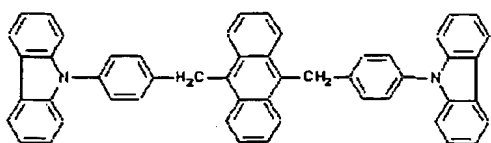
分子構造式 (19)

【化17】



分子構造式 (20)

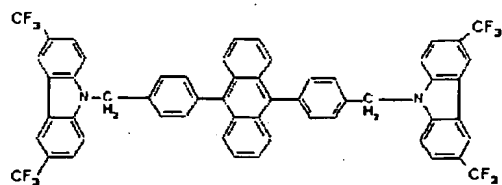
【化18】



分子構造式 (21)

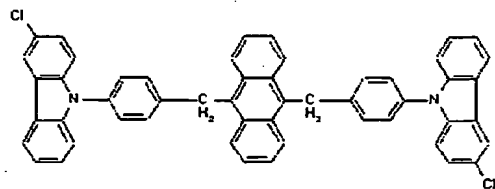
(6)

【化19】



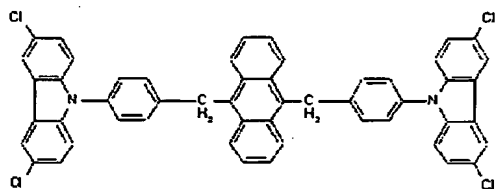
分子構造式 (22)

【化20】



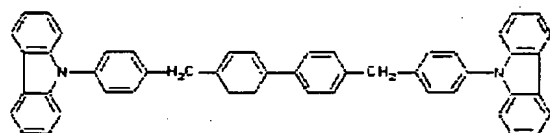
分子構造式 (23)

【化21】



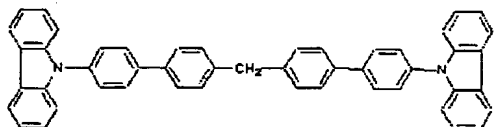
分子構造式 (24)

【化22】



分子構造式 (25)

【化23】



分子構造式 (26)

【請求項5】

請求項1記載の分子構造式におけるYは、アルキル基とアリール基とアルキレン基とを連結する基であり、アルキル基の好ましい炭素数が1-3で、アルキレン基の好ましい炭素数が1-4で、アリール基は置換又は未置換の好ましい炭素数が6-50のアリール基であるカルバゾール誘導体であることを特徴とする。

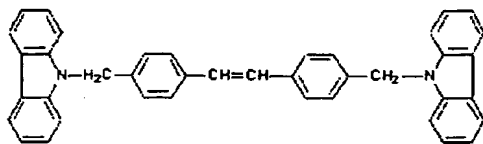
【請求項6】

請求項5に記載のカルバゾール誘導体は、以下の分子構造式から選ばれたものであることを特徴とする。



(7)

【化24】



分子構造式 (15)

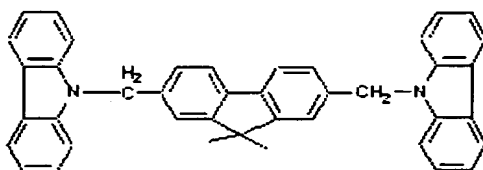
【請求項7】

請求項1又は2に記載のカルバゾール誘導体の分子構造式にあるYはアルキル基とスピロ構造を結ぶ非平面的基構造であり、アルキル基の好ましい炭素数は1-3であることを特徴とする。

【請求項8】

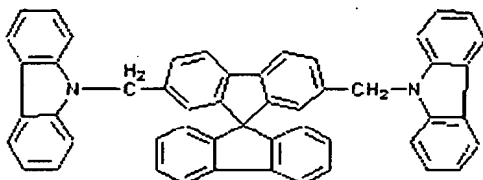
請求項7記載のカルバゾール誘導体が、以下の分子構造式から選ばれたものであることを特徴とする。

【化25】



分子構造式 (13)

【化26】



分子構造式 (31)

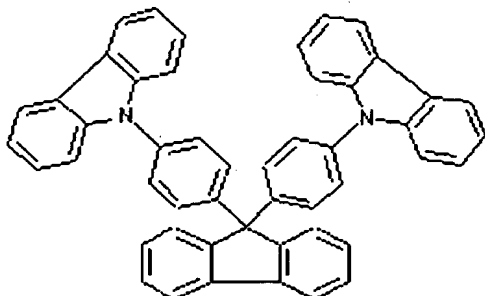
【請求項9】

請求項1又は2に記載のカルバゾール誘導体の分子構造式のYはアリール基とスピロ構造を結ぶ非平面的基構造であり、この基にあるアリール基は置換又は非置換の好ましい炭素数が6-50のアリール基であることを特徴とする。

【請求項10】

請求項9記載のカルバゾール誘導体が、以下の分子構造式から選ばれたものであることを特徴とする。

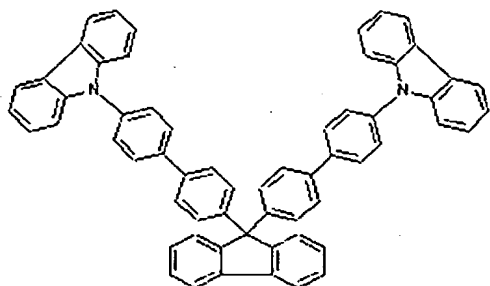
【化27】



分子構造式 (27)

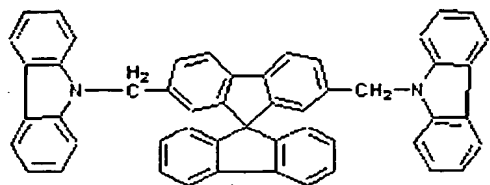
(8)

【化28】



分子構造式 (29)

【化29】



分子構造式 (31)

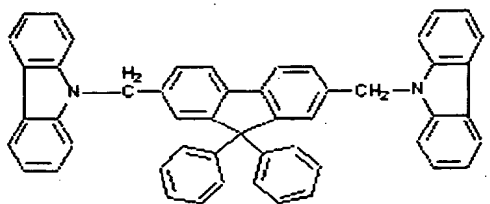
【請求項11】

請求項1又は2に記載のカルバゾール誘導体の分子構造式にあるYはアルキル基とアリール基及びスピロ構造を結ぶ非平面的基であり、アルキル基の好ましい炭素数は1-3であり、アリール基は置換又は非置換の好ましい炭素数が6-50のアリール基であることを特徴とする。

【請求項12】

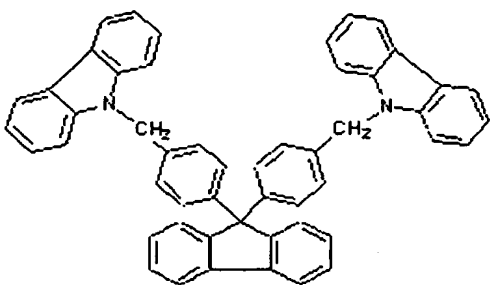
請求項11記載のカルバゾール誘導体が、以下の分子構造式から選ばれることを特徴とする。

【化30】



分子構造式 (14)

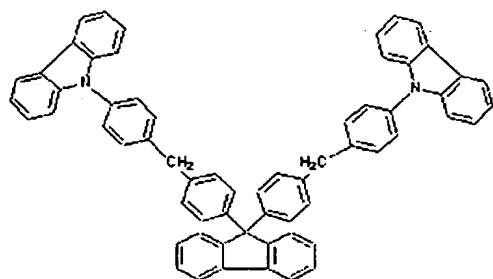
【化31】



分子構造式 (28)

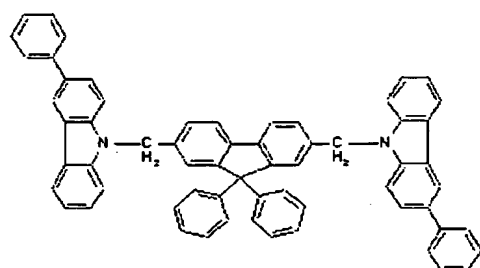
(9)

【化32】



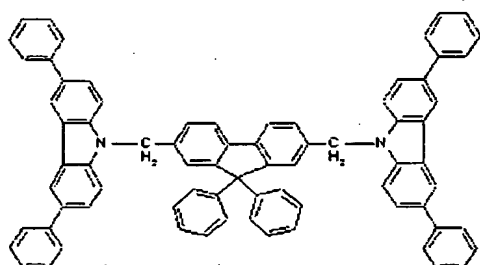
分子構造式 (30)

【化33】



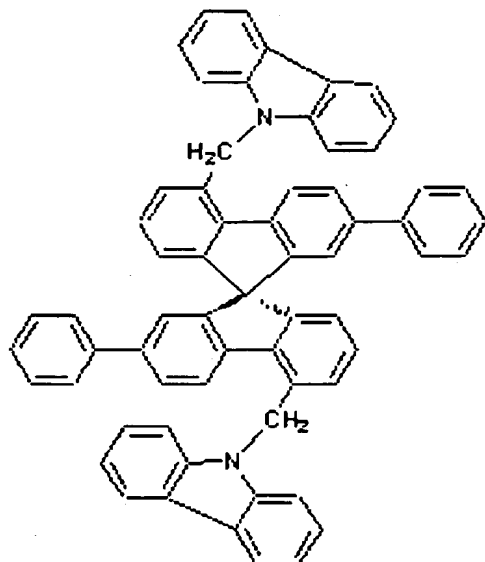
分子構造式 (32)

【化34】



分子構造式 (33)

【化35】



(10)

## 分子構造式 (34)

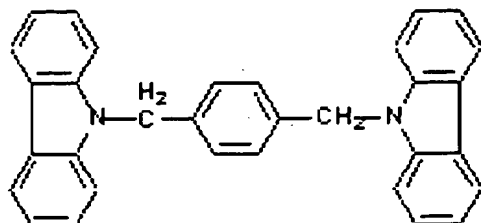
【請求項13】

請求項7、9又は11のいずれかに記載のカルバゾール誘導体のスピロ構造には、アルキル基、アリール基又はハロゲン原子から選ばれた置換基が含まれていることを特徴とする。

【請求項14】

請求項4に記載のカルバゾール誘導体は、下記の分子構造式を持つものであることを特徴とする。

【化36】

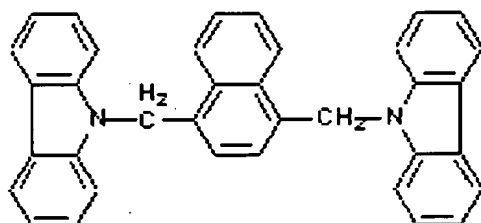


## 分子構造式 (2)

【請求項15】

請求項4に記載のカルバゾール誘導体は、下記の分子構造式を持つものであることを特徴とする。

【化37】

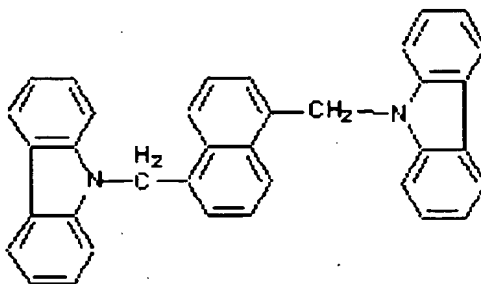


## 分子構造式 (8)

【請求項16】

請求項4に記載のカルバゾール誘導体は、下記の分子構造式を持つものであることを特徴とする。

【化38】



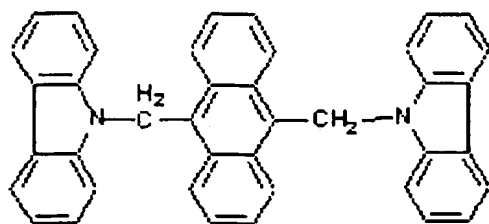
## 分子構造式 (9)

【請求項17】

請求項4に記載のカルバゾール誘導体は、下記の分子構造式を持つものであることを特徴とする。

(11)

【化39】

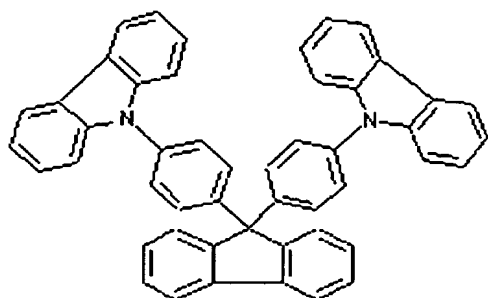


分子構造式 (10)

【請求項18】

請求項10に記載のカルバゾール誘導体は、下記の分子構造式を持つものであることを特徴とする。

【化40】

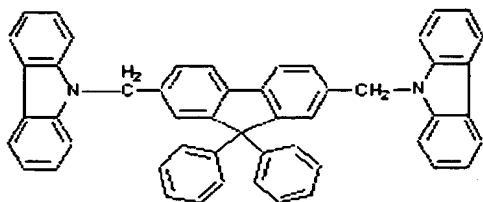


分子構造式 (27)

【請求項19】

請求項12に記載のカルバゾール誘導体は、下記の分子構造式を持つものであることを特徴とする。

【化41】

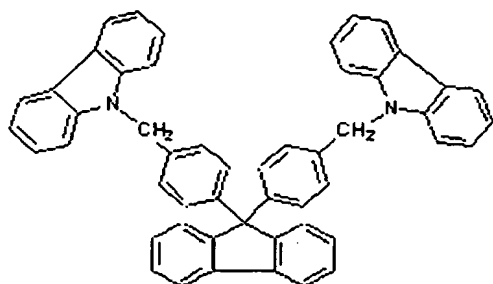


分子構造式 (14)

【請求項20】

請求項12に記載のカルバゾール誘導体は、下記の分子構造式を持つものであることを特徴とする。

【化42】



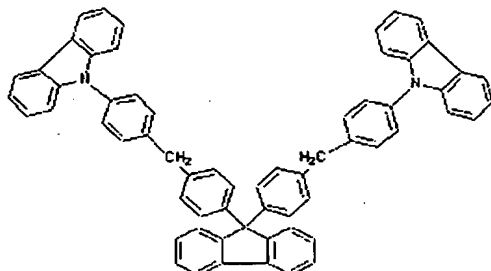
(12)

## 分子構造式 (28)

## 【請求項21】

請求項12に記載のカルバゾール誘導体は、下記の分子構造式を持つものであることを特徴とする。

## 【化43】



## 分子構造式 (30)

## 【請求項22】

陽極層、陰極層及びその間にある有機発光層を含む一種の有機EL素子であって、上記有機発光層には請求項1に記載のカルバゾール誘導体と燐光性ドーパントが含まれており、カルバゾール誘導体は燐光主体材料とされるものであることを特徴とする。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、一種のカルバゾール誘導体に関し、本発明の該化合物は、燐光色素のホスト材料として有機EL素子の発光層に應用される。

## 【背景技術】

## 【0002】

マルチメディア技術の発展と情報社会への進歩により、パネルディスプレイの性能に対する要求がますます高まる一方となっている。近年には、新規開発された三つのディスプレイテクノロジー、すなわちプラズマディスプレイ、ELディスプレイと有機ELディスプレイ(OLED)がブラウン管と液晶ディスプレイの不足をある程度補っている。その中には、OLEDは自主発光、低電圧直流作動、全固体化、幅広い視角、多色調などの長所を持ち、液晶ディスプレイに比べると、OLEDはバック光源を必要とせず、視角の幅がより広く、電力消費量が低く、反応スピードが液晶ディスプレイの1000倍になっているものの、製造コストは同じ解像度の液晶ディスプレイよりも経済的であるので、有機ELディスプレイはますます幅広く應用されていく可能性がある。

1987年に、コダック社のC. W. Tang (非特許文献1 : C. W. Tang, S. A. Vanslyke, Appl. Phys. Lett., 1987, 51, 913) が、キノリノール錯体 (8-hydroxyquinoline aluminum: Alq<sub>3</sub>) を発光材料とし、作動電圧が10V以下、素子輝度が1000cd/m<sup>2</sup>以上で、使用寿命が100時間を上回る有機EL素子を造り出したことにより、有機EL発光技術の実用価値が証明された。

## 【0003】

OLEDの発光原理とは、外部電界により、電子と正孔がそれぞれ陰極と陽極から注入されてから、有機材料内での移動、再結合及び減衰によって発光する。典型的なOLED構造には陰極層、陽極層、及びこの二層間にある有機機能層が含まれ、有機機能層には、電子輸送層、正孔輸送層及び発光層にある一つ又は幾つかの機能層が含まれている。

## 【0004】

有機EL発光技術に対する研究が飛躍的に進んでいるが、早急に解決すべき問題が未だ多く存在している。その中には素子の量子効率と安定性が実用化レベルに達していないことは大きな問題となっている。有機EL素子にとって素子の発光量子効率は各種要素の総合的な反映であり、素子品質を評価する重要な指数である。一般的には素子の発光効率は素子

(13)

の外部量子効率を持って表示され、素子から溢れる光子の数量と素子に注入されるキャリアの数量との比率を表している。

理論的には、素子の外部量子効率は下記式で示される。

【0005】

【化1】

$$\eta_{qe} = \chi \Phi_F \eta_r \eta_e$$

【0006】

ここで、 $\Delta h \nabla_{qe}$ は素子の外部量子効率であり、 $\Phi_F$ は発光材料のEL発光効率で、最大値は1である。 $\Delta h \nabla_r$ は発光層の励起子形成の比率で、最大値は1である。 $\Delta h \nabla_e$ は光子が素子から溢れる比率で、最大値は1である。

$\chi$ は、異なる多重項励起子の占めた比例数であり、量子論的には、単重項励起子に対する比例数は1/4で、三重項励起子に対する比例数は3/4である。上記公式からでも分かるように、素子の外部量子効率を向上させるには、1) 高EL発光効率を持つ発光材料の採用、2) 励起子形成の比率の向上、3) 光子が素子から溢れる比率の向上、4) 励起子利用率の向上、のアプローチがある。

【0007】

実際情況において、素子から溢れた光子の最大比率は20%である。蛍光性材料、すなわち単重項発光材料にとっては、形成された単重項励起子しか利用できないので、単重項発光材料を使う有機EL素子の最大外部量子効率は5%となる。燐光性材料、すなわち三重項発光材料にとっては、形成された全ての励起子を利用できるので、三重項発光材料を使う有機EL素子の最大外部量子効率は、理論上、単重項発光材料の四倍で、20%になることも可能である。

従って、三重項発光材料を採用すれば、有機EL素子の外部量子効率を大幅に向上させることができる。

【0008】

高濃度における三重項発光材料において、三重項-三重項発光抑制現象が生じるので、単独的に使用せず、ホスト発光材料に添加して使うのは普通である。ホスト-ドープメントのエネルギー転換プロセスにおいて、ホスト発光材料には高いエネルギーが必要とされ、つまり三重項発光材料をドープするのに使われるホスト発光材料には高い三重項エネルギーが必要とされる。

【0009】

米国プリンストン大学とサウス カリフォルニア大学が共同研究により1997年12月に申請し2001年10月に公表した米国特許US6,303,238(特許文献1)の中で、燐光性材料をドープメントとして高効率有機発光素子の製造を初めて提案した。本発明及びプリンストン大学のForrestチームが、その後に発表した文献(非特許文献2:M.A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You et al. Nature, 1998, 395, 151)において、燐光性材料である8-エチルポルフィリン白金(PtOEP)をドープメント発光材料としてAlq<sub>3</sub>に添加した有機EL素子に関する研究が記載された。自回転禁止(spin-forbidden)のために、蛍光低分子EL素子においては励起子の利用率が低く(最大理論値25%)、蛍光EL素子の外部量子効率(5%以下)を制限した。燐光性材料を使う場合、励起子の利用率が、理論上100%になることが可能で、素子の効率を大幅に向上させる。通常では、室温で燐光を出せる材料が少ない。PtOEPは、室温燐光性材料として、主に重金属の白金がポルフィリンに導入され、重原子効果で系間移転率が加速され、室温でも燐光を出せるようになる。

【0010】

彼らの作った素子の構造は以下のとおりである。

ITO/CuPc(6nm)/NPB(35nm)/Alq<sub>3</sub>:PtOEP(6%wt, 40nm)/Alq<sub>3</sub>(10nm)/Mg:Ag(25:1, 100nm)/Ag(50nm)

【0011】

(14)

この中にCuPcは、銅フタロシアニンで、NPBはN, N' -ビス (1-ナフチル) -N, N' -ジベンジル-1, 1'-バイフェニル-4, 4'-ジアミンであり、当該素子は、異なる電流密度におけるEL発光スペクトルのピークは650nmにあり、580nmではピークがないが、PtOEPの蛍光ピークは580nmにあり、燐光ピークは650nmにあり、素子の発光は、PtOEPの燐光であることを表している。低輝度では、素子の内部量子効率が23%にも達しており、対応する外部量子効率が5%近くなる。

しかし、高輝度 (100cd/m<sup>2</sup>) では、外部量子効率が1.3%まで下がり、それにAlq<sub>3</sub> ピークをも呈した。これはAlq<sub>3</sub> とPtOEPとの間でのエネルギー転換が不完全であり、エネルギー転換効率が低いことを表している。

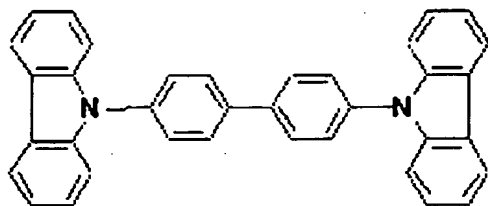
【0012】

PtOEP燐光素子の効率を更に向上させるために、Forrestチーム (非特許文献3 : D. F. O' Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 1999, 74, 442) は式 (10) に示したカルバゾール誘導体である4, 4' -ビス (9 -カルバゾイル) -2, 2'-ビフェニル (CBP) をAlq<sub>3</sub> の代わりに燐光色素PtOEP本体材料として採用し、同時に発光層の後に2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン (BCPという) を正孔ブロック層として導入し、構造がITO/NPB (45nm) / CBP:PtOEP (6%, 40nm) / BCP (8nm) / Alq<sub>3</sub> (25nm) / Mg:Agとなる燐光EL素子を作った。

実験からわかるように、この素子の外部量子効率が5.7%にもなり、蛍光材料の最大理論値である5%を上回り、三重項発光材料から高い効率を得られることをより確実に証明した。Alq<sub>3</sub> に比べると、CBPがより高い三重項エネルギー (CBP, 2.56eV, Alq<sub>3</sub>, 2.0eV) とより長い使用寿命及び二極性キャリア輸送能力を持ち、色素分子から本体材料までのエネルギー逆流を抑え、本体材料の三重項励起子から三重項発光色素分子へのエネルギー輸送効率を向上させられる。それから、CBPは各種三重項発光色素のホスト材料に用いられ、高効率の赤、緑、白燐光EL発光を実現させた。

【0013】

【化2】



分子構造式 (35)

【0014】

燐光EL素子に対する開発と研究が進むにつれて、プリンストン大学とサウス カリフォルニア大学が共同で高性能の燐光色素を多く開発したが、相応するホスト材料に対する研究開発がその分不足している。そして蛍光材料に用いられた従来のホスト材料が三重項発光材料に必ずしも適していないから、三重項発光材料に用いるホスト材料の研究開発が必要となってきた。

【0015】

赤色又は緑色の三重項発光材料にとっては、適合するホスト材料が多く、最も常用されるのはCBPであり、それにポリビニルカルバゾール (PVK) のような高分子系材料などがある。青色の三重項発光材料については、そのエネルギーが高いので、より高エネルギーのホスト発光材料が必要とされる。

【0016】

従って、青色の三重項発光材料に適するホスト材料が非常に少ない。既に商品化された青色三重項発光材料であるジ-((2-(2'-4'-ジフルオロ)-ベンジル)-カルバゾール)-(ピコリン酸)-イリジウム化合物 (FIrpicという) を例として説明すると、FIrpicの分子構造式は



(15)

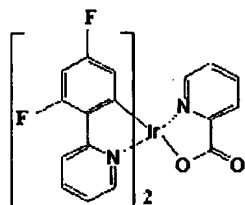
式(11)の示した通り、最初に発表された青色三重項発光材料であり、室温での最大発光ピークは475nmであり、その三重項エネルギーレベルは2.65eVであるが、従来のホスト材料CBPの三重項エネルギーレベルは2.56eVである。

【0017】

Forrestチーム(非特許文献4: Chihaya Adachi, Raymond C Kwong, et. al. Appl. Phys. Lett. 2001, 79, 2082)は、CBPをホスト発光材料としてFIrpicを添加し、同様に青色の発光を得られ、素子の外部量子効率 $\eta_{\text{ext}}$ は5.7%となり、素子の最大操作電流密度は $100\text{mA}/\text{cm}^2$ となり、この時の発光輝度は $6500\text{cd}/\text{m}^2$ でしかなかった。エネルギーレベルから分析すると、CBPの三重項エネルギーレベルはFIrpicの三重項エネルギーレベルより低いことから、CBPからFIrpicまでのエネルギー移転プロセスは熱を吸収するプロセスとなる。この吸熱エネルギー転換の効率が低く、FIrpicからCBPまでのエネルギー逆移転プロセスは素子効率と使用寿命の更なる向上に妨害的な存在となる。すなわち、青色燐光EL素子の効率と使用寿命を向上させるには、より高エネルギーのホスト材料を見つけ出さなければならず、つまりその三重項エネルギーが三重項青色発光材料の三重項エネルギーより高くならなければならない。

【0018】

【化3】



FIrpic

分子構造式 (36)

【0019】

全色ディスプレイにとっては、青色有機EL素子は必須であるので、高効率。かつ安定した青色有機EL素子を確保することは非常に重要である。理論研究と実験データによると、三重項発光材料の使用は、有機EL素子発光効率を向上させるのに有効な方法である。

青色三重項発光材料にとっては、これらに適合し、高エネルギーホスト材料の研究開発は緊急の課題であり、チャレンジ的な研究課題でもある。

【0020】

最近、Forrestチーム(非特許文献5: R. J. Holmes, S. R. Forrest, et al. Appl. Phys. Lett. 2003, 82, 2422)は、新型カルバゾール誘導体であるN, N'-ジカルバゾール-3, 5-ベンジル(mCPという)を発表した。この三重項エネルギーは2.90eVである。これをホスト発光材料とし、FIrpic青色発光色素を添加した後、素子の最大外部量子効率 $\eta_{\text{ext}}$ は7.5%になり、CBPをホスト材料とした素子の外部量子効率より30%ほど上回った。

【0021】

これはmCPからFIrpicまでのエネルギー移転は放熱プロセスであるため、エネルギー移転はより有効的となり、素子の発光外部量子効率 $\eta_{\text{ext}}$ を向上させた。そして、Tokitoら(非特許文献6: Shizuo Tokito, Toshiki Iijima, et al. Appl. Phys. Lett. 2003, 83, 569)がジメチルを置換基として導入したCBP、すなわち4, 4'-N, N'-ジカルバゾール-2, 2'-ジメチル-ピフェニル(CDBPという)を発表し、この三重項エネルギー $T_1$ は3.0eVであり、FIrpicを添加して作った素子の外部量子効率 $\eta_{\text{ext}}$ は10.4%にもなった。

【0022】

mCPでもCDBPでも、これらの三重項エネルギーは三重項青色発光色素FIrpicの三重項エネルギー(2.65eV)より高くなっているため、これらをホスト材料としFIrpicを添加した素子には高い量子効率 $\eta_{\text{ext}}$ が得られた。しかし、この二種の材料の熱安定性と薄膜形成性能が悪く、mCPのガラス転移点は65℃しかなく、対応する有機発光層が結晶化しやすい。相応し

(16)

た素子の最大操作電流密度も $100\text{mA}/\text{cm}^2$ しかなく、作動電流を増せば、素子を破壊し、素子の安定性と使用寿命に影響を与える。

【0023】

従って、高エネルギーホスト材料をさがすと同時に、その熱安定性を考慮しなければならない。細川地潮らは、特許公開番号CN1365381（特許文献2）において、ガラス転移温度が $110^\circ\text{C}$ 以上のカルバゾール誘導体を設計し、その三重項エネルギー値は $21000\text{cm}^{-1}$ 以上（すなわち $2.56\text{eV}$ で、 $488\text{nm}$ の発光周波数に対応する）にあり、三重項発光色素を添加して有機EL素子の製造に用いることが可能となる。これらカルバゾール誘導体は、三重項発光色素とOLEDsにおけるドーパントとして用いる。また、カルバゾール誘導体は、中心単位又はカルバゾールオリゴマーとして芳香族基に直接的に結合するトリフェニルアミン基を有しており、重複アリール基数の増加につれ、分子の共役度が増大し、三重項エネルギーを低下させるのが好ましい構造であることがわかった。

【0024】

【参考特許文献】米国特許US6, 303, 238

【参考特許文献】特許公開番号CN1365381

【参考非特許文献】C. W. Tang, S. A. Vanslyke, Appl. Phys. Lett., 1987, 51, 913

【参考非特許文献】M. A. Baldo, D. F. O' Brien, Y. You et al. Nature, 1998, 395, 151

【参考非特許文献】D. F. O' Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 1999, 74, 442

【参考非特許文献】Chihaya Adachi, Raymond C Kwong, et. al. Appl. Phys. Lett. 2001, 79, 2082

【参考非特許文献】R. J. Holmes, S. R. Forrest, et al. Appl. Phys. Lett. 2003, 82, 2422

【参考非特許文献】Shizuo Tokito, Toshiki Iijima, et al. Appl. Phys. Lett. 2003, 83, 569

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0025】

本発明の目的は、高エネルギーと高安定性を持つカルバゾール誘導体を提供し、有機EL素子の発光層に用いて、三重項発光色素のホスト材料として使用し、色素分子とホスト材料分子間のエネルギー転換を減少させることにより相応した有機EL素子の効率、特に三重項青色EL素子の効率を向上させ、同時に有機EL素子の使用寿命を改善し、強電流での効率が低く、使用寿命が短い欠点を克服することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

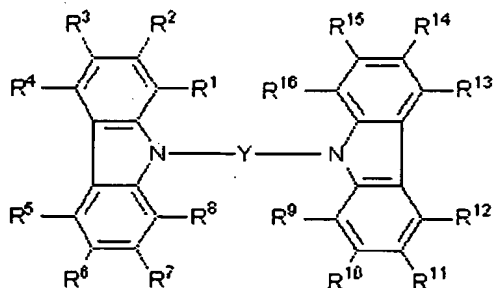
【0026】

本発明の基本的構成は、以下のとおりである。

(1) 本発明のカルバゾール誘導体は以下の一般式を有する。

【0027】

【化4】



一般式 (1)

【0028】

上記構造式中、Yは、アルキル基とアリール基とを連結する基、アルキル基とアリール

(17)

基とアルキレン基とを連結する基、アルキル基とスピロ構造を結ぶ非平面的基構造、アリール基とスピロ構造を結ぶ非平面的基構造又はアルキル基とアリール基並びにスピロ構造を結ぶ非平面的基構造の中から選ばれる一種であり、 $R^1-R^{16}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、フルオロアルキル基、ハロゲン原子又はシアン基の中から選ばれる一種であることを特徴とする。

【0029】

(2) 上記(1)のカルバゾール誘導体は、ガラス転移温度が70℃から220℃までの間にあり、その三重項エネルギー値が2.62eV以上にあることを特徴とする。

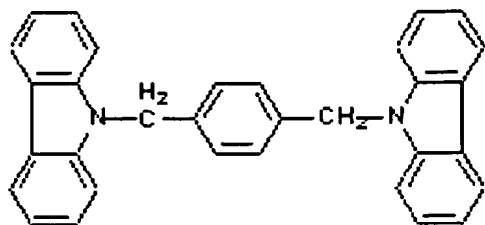
(3) 上記(1)又は(2)のカルバゾール誘導体は、分子構造式にあるYはアルキル基とアリール基を結ぶ基であり、この基にあるアルキル基の好ましい炭素数は1-3であり、基にあるアリール基は置換又は非置換の好ましい炭素数が6-50のアリール基であることを特徴とする。

【0030】

(4) 上記(1)～(3)のいずれかに記載のカルバゾール誘導は、以下の分子構造式から選ばれるものであることを特徴とする。

【0031】

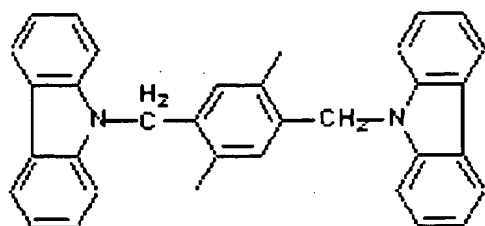
【化5】



分子構造式(2)

【0032】

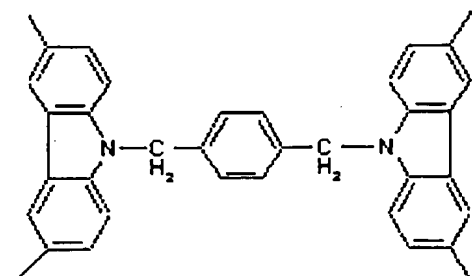
【化6】



分子構造式(3)

【0033】

【化7】

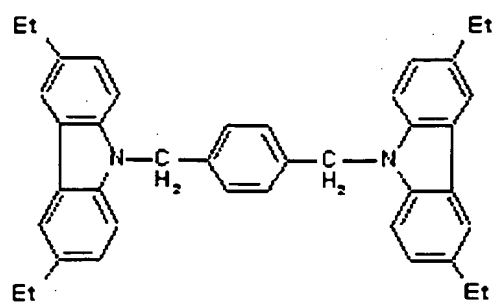


分子構造式(4)

【0034】

(18)

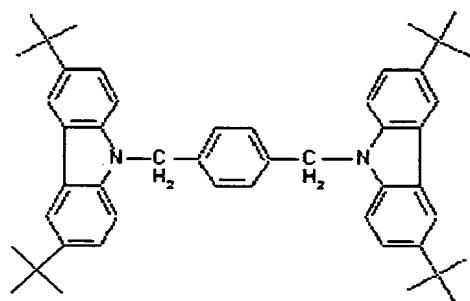
【化8】



分子構造式 (5)

【0035】

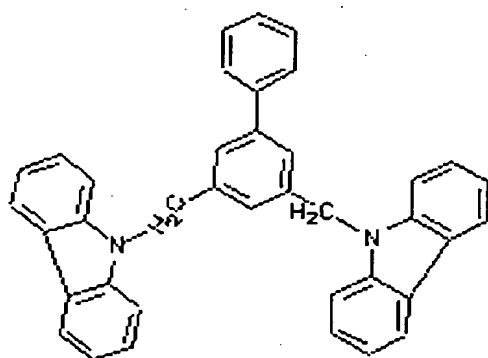
【化9】



分子構造式 (6)

【0036】

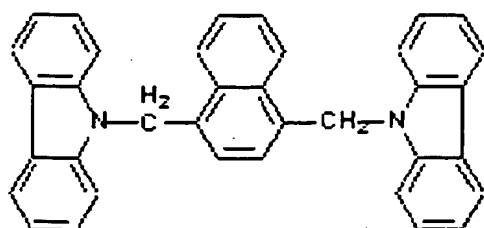
【化10】



分子構造式 (7)

【0037】

【化11】

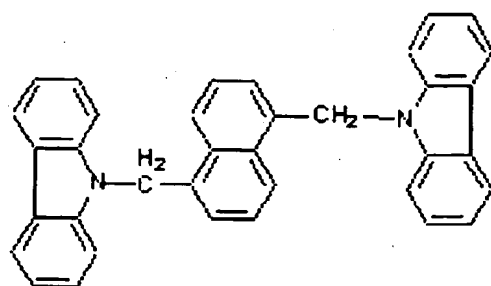


分子構造式 (8)

【0038】

(19)

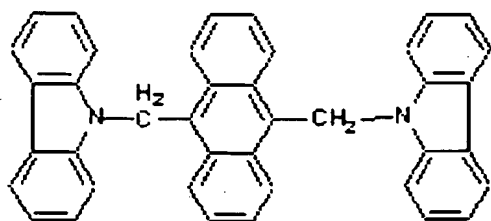
【化12】



分子構造式 (9)

【0039】

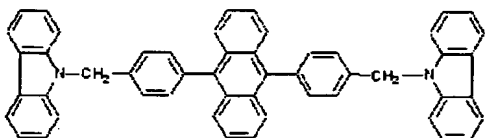
【化13】



分子構造式 (10)

【0040】

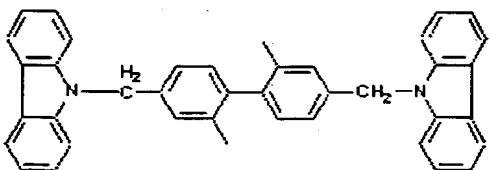
【化14】



分子構造式 (11)

【0041】

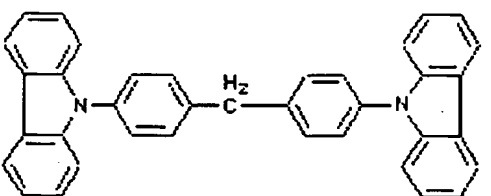
【化15】



分子構造式 (12)

【0042】

【化16】

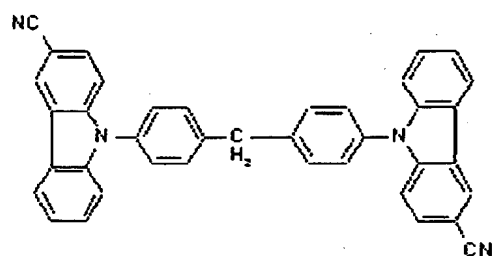


分子構造式 (16)

【0043】

(20)

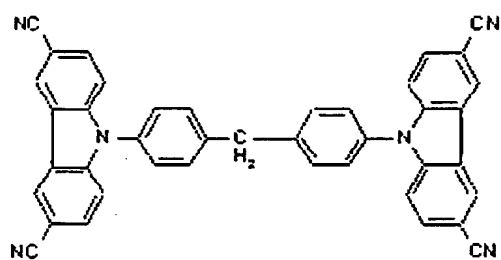
【化17】



分子構造式 (17)

【0044】

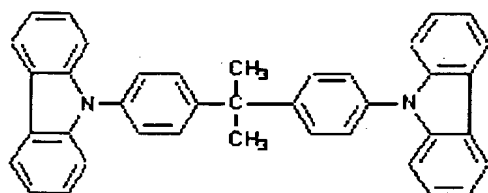
【化18】



分子構造式 (18)

【0045】

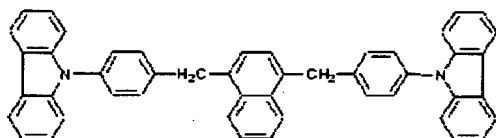
【化19】



分子構造式 (19)

【0046】

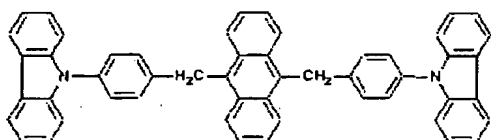
【化20】



分子構造式 (20)

【0047】

【化21】

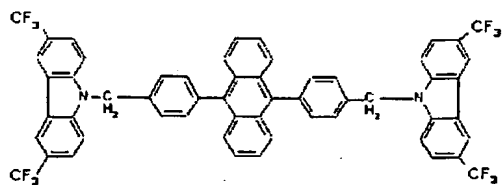


分子構造式 (21)

【0048】

(21)

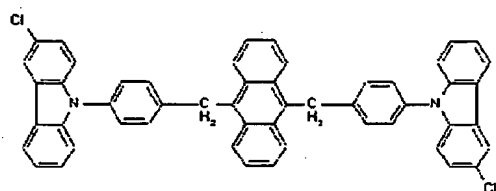
【化22】



分子構造式 (22)

【0049】

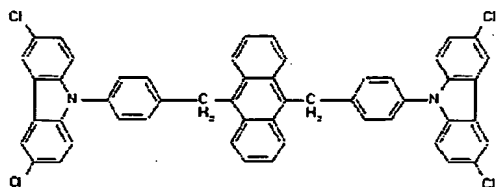
【化23】



分子構造式 (23)

【0050】

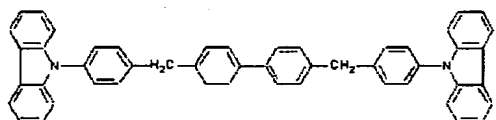
【化24】



分子構造式 (24)

【0051】

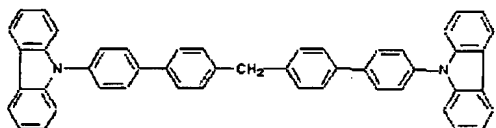
【化25】



分子構造式 (25)

【0052】

【化26】



分子構造式 (26)

【0053】

(5) 上記一般式 (I) 化合物におけるYはアルキル基とアリール基とアルキレン基とを連結する基であり、この基におけるアルキル基の好ましい炭素数が1-3で、この基におけるアルキレン基の好ましい炭素数が1-4で、この基におけるアリール基は置換又は未置換の好ましい炭素数が6-50のアリール基であるカルバゾール誘導体であることを特徴とする。

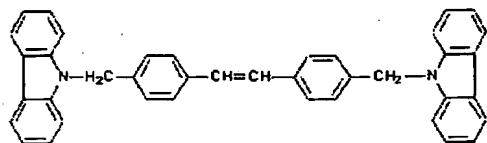
【0054】

(6) 該類材料が、以下の分子構造式から選ばれる上記 (5) 記載のカルバゾール誘導体であることを特徴とする。

(22)

【0055】

【化27】



分子構造式 (15)

【0056】

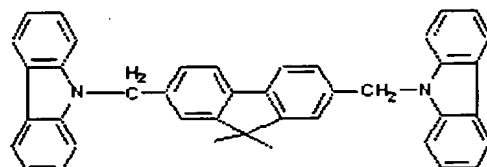
(7) 上記 (1) 又は (2) に記載のカルバゾール誘導体は、分子構造式にあるYはアルキル基とスピロ構造を結ぶ非平面的基構造であり、この基にあるアルキル基の好ましい炭素数は1-3であることを特徴とする。

【0057】

(8) 該類材料が、以下の分子構造式から選ばれる上記 (7) 記載のカルバゾール誘導体であることを特徴とする。

【0058】

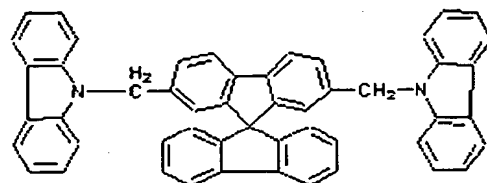
【化28】



分子構造式 (13)

【0059】

【化29】



分子構造式 (31)

【0060】

(9) 上記 (1) 又は (2) におけるカルバゾール誘導体は、分子構造式にあるYはアリール基とスピロ構造を結ぶ非平面的基構造であり、この基にあるアリール基は置換又は非置換の好ましい炭素数が6-50のアリール基であることを特徴とする。

【0061】

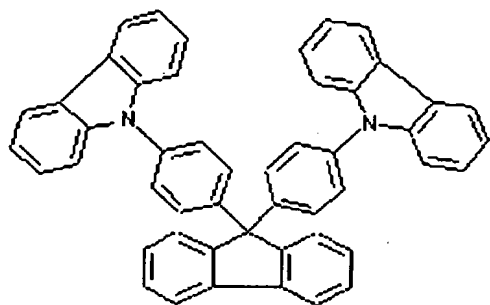
(10) 該類材料が、以下の分子構造式から選ばれる上記 (9) 記載のカルバゾール誘導体であることを特徴とする。

【0062】



(23)

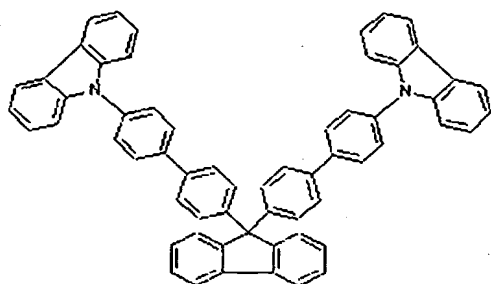
【化30】



分子構造式 (27)

【0063】

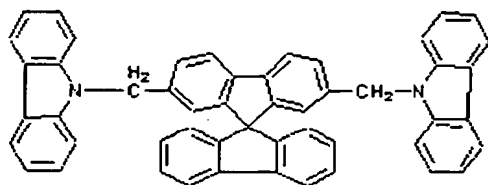
【化31】



分子構造式 (29)

【0064】

【化32】



分子構造式 (31)

【0065】

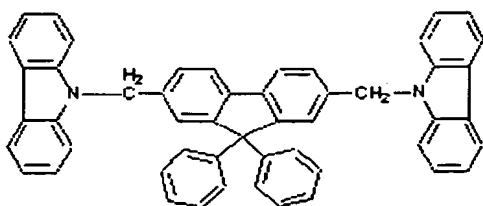
(11) 上記(1)又は(2)に記載のカルバゾール誘導体は、分子構造式にあるYはアルキル基とアリール基及びスピロ構造を結ぶ非平面的基であり、この基にあるアルキル基の好ましい炭素数は1-3であり、基にあるアリール基は置換又は非置換の好ましい炭素数が6-50のアリール基であることを特徴とする。

【0066】

(12) 該類材料が、以下の分子構造式から選ばれる上記(11)記載のカルバゾール誘導体であることを特徴とする。

【0067】

【化33】

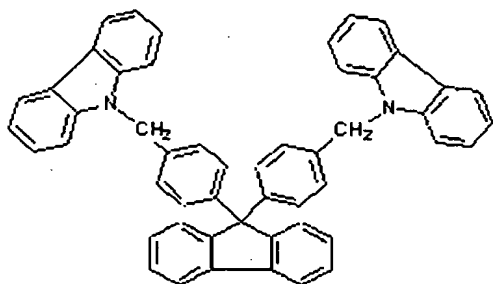


(24)

分子構造式 (14)

【0068】

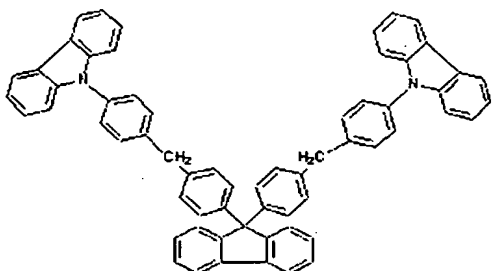
【化34】



分子構造式 (28)

【0069】

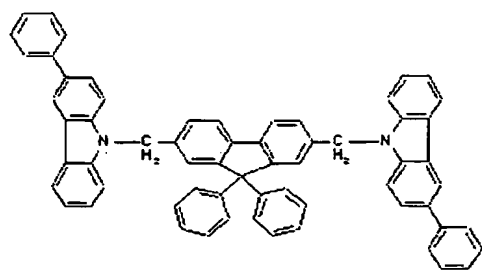
【化35】



分子構造式 (30)

【0070】

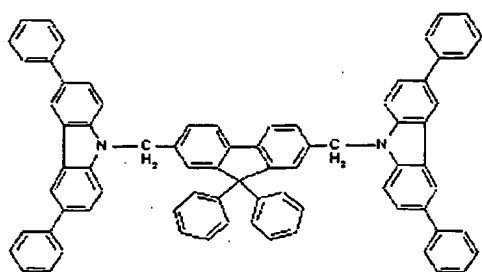
【化36】



分子構造式 (32)

【0071】

【化37】

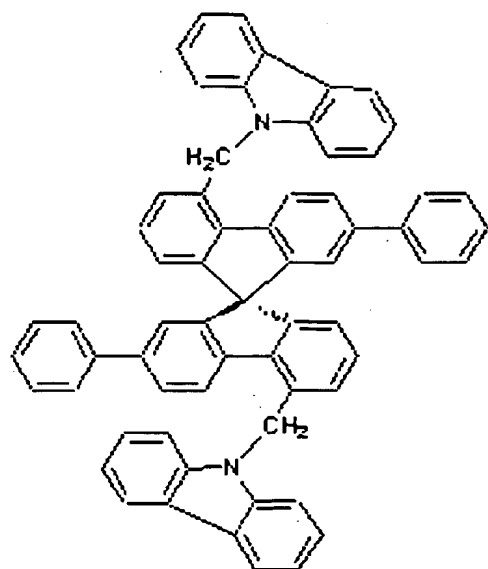


分子構造式 (33)

【0072】

(25)

【化38】



分子構造式 (34)

【0073】

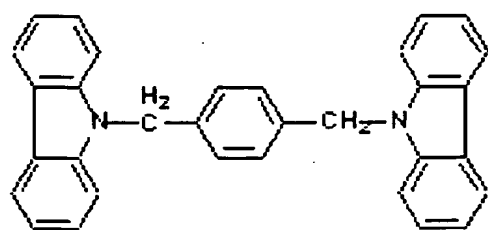
(13) 上記 (7)、(9) 又は (11) のいずれかに記載のカルバゾール誘導体は、スピロ構造にはアルキル基、アリール基又はハロゲン原子から選ばれた置換基が含まれていることを特徴とする。

【0074】

(14) 上記 (4) 記載のカルバゾール誘導体は、該材料が下記の分子構造式を持つものであることを特徴とする。

【0075】

【化39】



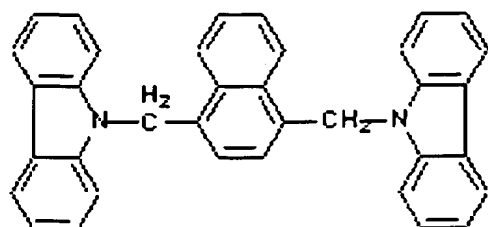
分子構造式 (2)

【0076】

(15) 上記 (4) 記載のカルバゾール誘導体は、該材料が下記の分子構造式を持つものであることを特徴とする。

【0077】

【化40】



分子構造式 (8)

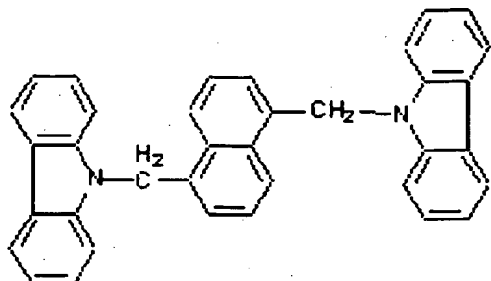
(26)

【0078】

(16) 上記 (4) に記載のカルバゾール誘導体は、該材料が下記の分子構造式を持つものであることを特徴とする。

【0079】

【化41】



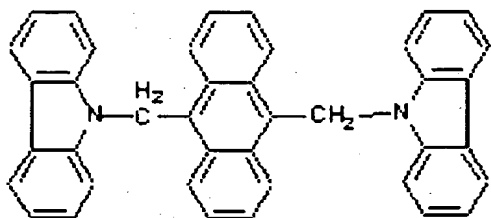
分子構造式 (9)

【0080】

(17) 上記 (4) に記載のカルバゾール誘導体は、該材料が下記の分子構造式を持つものであることを特徴とする。

【0081】

【化42】



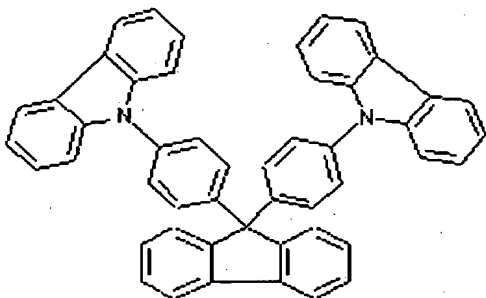
分子構造式 (10)

【0082】

(18) 上記 (10) に記載にカルバゾール誘導体は、該材料が下記の分子構造式を持つものであることを特徴とする。

【0083】

【化43】



分子構造式 (27)

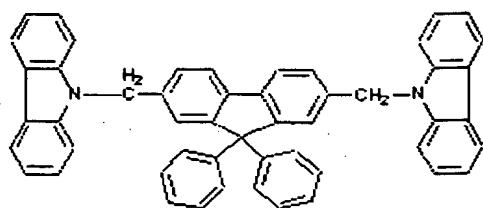
【0084】

(19) 上記 (12) に記載のカルバゾール誘導体は、該材料が下記の分子構造式を持つものであることを特徴とする。

【0085】

(27)

【化44】



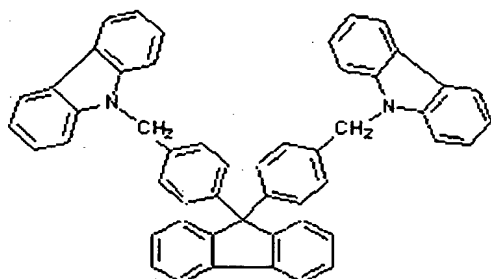
分子構造式 (14)

【0086】

(20) 上記(12)に記載のカルバゾール誘導体は、該材料が下記の分子構造式を持つものであることを特徴とする。

【0087】

【化45】



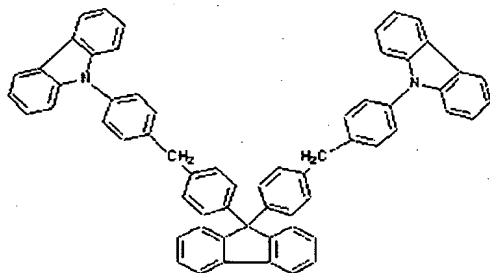
分子構造式 (28)

【0088】

(21) 上記(12)に記載のカルバゾール誘導体は、該材料が下記の分子構造式を持つものであることを特徴とする。

【0089】

【化46】



分子構造式 (30)

【0090】

(22) 陽極層、陰極層及びその間にある有機発光層を含む一種の有機EL素子であって、特徴としては上記有機発光層には上記(1)に記載のカルバゾール誘導体と燐光性ドーパントが含まれており、カルバゾール誘導体は燐光主体材料とされることを特徴とする。

【発明の効果】

【0091】

本発明は、高エネルギーと高安定性を持つカルバゾール誘導体を得られ、分子構造からみると、特徴としてこの類のカルバゾール誘導体には二つのカルバゾール基が含まれている。アリール基とカルバゾール基の間に適当なアルキル基を入れる方法、又はカルバゾール基間のアルキル基とアリール基を結ぶ構造に非平面的スピロ構造を入れることによって、アリール基とカルバゾール基との共役度を低下させ、三重項エネルギーと薄膜形成性能を

(28)

より向上させる。

そして、本発明では、高エネルギーと高安定性を持つカルバゾール誘導体を提供することができるので、有機EL素子の発光層に用いて、三重項発光色素のホスト材料として使用し、色素分子とホスト材料分子間のエネルギー逆流を阻止することにより相応した有機EL素子の効率、特に三重項青色EL素子の効率を向上させ、同時に有機EL素子の使用寿命を改善し、強電流での効率が低く、使用寿命が短い欠点を克服する効果がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0092】

本発明で得られたカルバゾール誘導体の三重項エネルギー値は、 $21050\text{cm}^{-1}$ （青色燐光色素FIrpicの三重項エネルギーが $2.62\text{eV}$ で、発光周波数が $475\text{nm}$ であるのに対応する）である。

性能からみると、本発明によるカルバゾール誘導体には、三重項エネルギーT1が $2.62\text{eV}$ より高く、ガラス転移点が高く（ $70^{\circ}\text{C}-220^{\circ}\text{C}$ ）、熱安定性が良好で、無定型膜を形成しやすい、という長所がある。

【0093】

上記化合物(20)の9,9-ジ(4-ジカルバゾール-ベンジル)フルオレン(CPFという)のように、実験測定では、その三重項エネルギーが $2.88\text{eV}$ にも達しており、対応する燐光の周波数は $432\text{nm}$ で、典型的な青色燐光色素FIrpicの三重項エネルギーより $0.26\text{eV}$ も高くなっている。また、この材料の熱安定性能が非常に高く、そのガラス転移温度が $165^{\circ}\text{C}$ で、融点が $405^{\circ}\text{C}$ であり、一種の高エネルギー高安定性を持つカルバゾール誘導体である。

【0094】

本発明によるカルバゾール誘導体を利用し、ホスト材料として各種の燐光色素をドープして作った有機EL素子には高輝度、高効率といった優れた性能を持つ。

本発明によるカルバゾール誘導体の三重項エネルギー値は、T1(Carbozole)と記され、燐光色素の三重項エネルギー値はT1(Ph-dye)と記され、 $\text{T1(Carbozole)} > \text{T1(Ph-dye)}$ という条件を満たしており、カルバゾール誘導体の三重項エネルギーが有効的に燐光色素に転送されることが確保され、室温が低い条件でも、三重項励起子のエネルギーを利用して高効率の有機EL素子が得られる。

【0095】

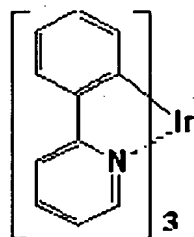
実験からわかるように、適切な燐光色素を選択することによって、赤色、緑色、黄色、青色等の高効率発光が簡単に実現できる。

利用可能な燐光色素には、Ir(イリジウム)、Pt(白金)、Os(オスミウム)、Ru(ルテニウム)、Re(レニウム)、Pd(パラジウム)重金属などの好ましい錯体としては、Ir、Pt錯体、例えば青色を出すイリジウム(III)ビスビス[(4,6-ジフルオロフェニル)-ピリジノナト-N, C-2']ピコリネート(FIrpicという)や緑色を出すトリ-(2-フェニルピリジナト-N, C<sup>2</sup>)イリジウム(Ir(ppy)<sub>3</sub>という)やビス-(2-フェニルピリジナト-N, C<sup>2</sup>)イリジウム(アセチルアセトネート)(Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)という)、赤色を出す2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-歩留フィン(PtOEPという)等で、その具体的な構造式は下記の通りである。

【0096】

(29)

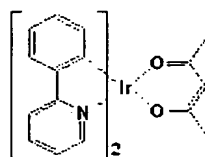
【化47】

**Ir(ppy)<sub>3</sub>**

分子構造式 (37)

【0097】

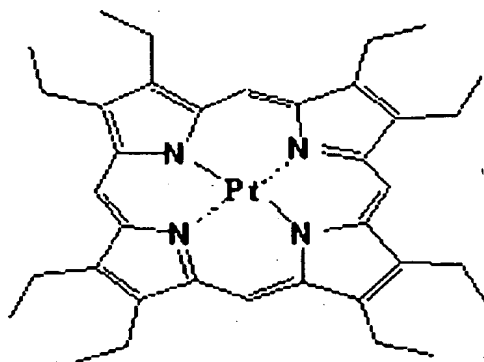
【化48】

**Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)**

分子構造式 (38)

【0098】

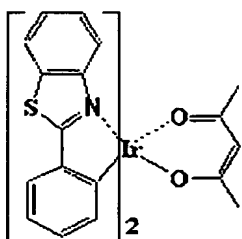
【化49】

**PtOEP**

分子構造式 (39)

【0099】

【化50】

**Bt<sub>2</sub>Ir(acac)**

分子構造式 (40)

【0100】

(30)

本発明によるカルバゾール誘導体をホスト材料とする配合量が100重量とすると、燐光色素の添加量は0-100重量の範囲内にあり、好ましくは3-20重量の範囲内にある。

本発明によるカルバゾール誘導体の化合物(2) DCBと化合物(20) CPFにそれぞれ6%又は8%の青色発光色素を添加して得られた高輝度高効率の青色燐光素子は、同じ添加率を持つCBPホスト材料素子より優れている。

また、蛍光色素を添加したり、単独的に発光層として有機EL素子を製造できる。

【0101】

〈実施例〉

本発明の実施例を以下に示す。

ただし、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

本発明によるカルバゾール誘導体は、相応したハロゲン化したものとカルバゾールとの重合反応によって製造できるので、文献資料(T. Yamamoto, et al. Tetrahedron Lett. 1998, 84, 5583.、B. K. Koene, et al. Chem. Mater. 1998, 10, 2235.)に記載された既存の合成方法を参考に合成できる。

【実施例1】

【0102】

化合物(2) N, N'-ジカルバゾール-1,4-ジメチルベンゼン(DCBという)の合成；

250mlのビーカーに100mlのテトラヒドロフランを入れ、5.01gのカルバゾール(0.03mol)を添加し、同モル数のNaHをゆっくり投入する。水素ガスが発生しなくなったときに、1.75g(0.01mol)の1,4-ビスクロロメチルベンゼンを入れて、24時間加熱環流させ、冷却濾過し、そして20mlのTHFで洗浄し、乾燥させて3.62gの白い粉状固体が得られる。

生成率は80%(パラジクロロメチルベンゼンで計算、以下同じ)で、マスペクトラムm/eが436であった。

元素分析:実験測定C:88.12%、H:5.39%、N:6.50%

理論値:C:88.07%、H:5.50%、N:6.42%

【実施例2】

【0103】

化合物(3)の合成；

化合物(2)の合成方法によって化合物(3)を合成する。1,4-ビスクロロメチルベンゼンに代えて、1,4-ビスクロロメチル-2,5-ジメチルベンゼンを使って合成する。

生成率は78%で、マスペクトラムm/eが464であった。

元素分析:実験測定C:88.05%、H:5.99%、N:6.13%

理論値:C:87.93%、H:6.03%、N:6.03%

【実施例3】

【0104】

化合物(4)の合成；

化合物(2)の合成方法によって化合物(4)を合成する。カルバゾールの代わりに、3,6-ジメチル-9H-カルバゾールを使って合成する。

生成率は64%、マスペクトラムm/eが492であった。

元素分析:実験測定C:87.65%、H:6.53%、N:5.62%

理論値:C:87.77%、H:6.55%、N:5.69%

【実施例4】

【0105】

化合物(5)の合成；

化合物(2)の合成方法によって化合物(5)を合成する。カルバゾールの代わりに、ジエチル-9H-カルバゾールを使って合成する。

生成率は66%、マスペクトラムm/eが548であった。

元素分析:実験測定C:87.59%、H:7.42%、N:5.07%

理論値:C:87.55%、H:7.35%、N:5.10%

【実施例5】



(31)

## 【0106】

化合物(6)の合成；

化合物(2)の合成方法によって化合物(6)を合成する。カルバゾールの代わりに、3,6-ジ-テトラ-ブチル-カルバゾールを使って合成する。

生成率は62%、マスペクトラム $m/e$ が660であった。

元素分析：実験測定C：87.34%、H：8.53%、N：4.33%

理論値：C：87.22%、H：8.54%、N：4.24%

## 【実施例6】

## 【0107】

化合物(7)の合成；

化合物(2)の合成方法によって化合物(7)を合成する。1,4-ビス-クロロメチル-ベンゼンの代わりに3,5-ビス-クロロメチル-フェニルを使って合成する。

生成率は68%で、マスペクトラム $m/e$ が512であった。

元素分析：実験測定C：89.12%、H：5.53%、N：5.39%

理論値：C：89.06%、H：5.47%、N：5.47%であった。

## 【実施例7】

## 【0108】

化合物(8)の合成；

化合物(2)の合成方法によって化合物(8)を合成する。1,4-ビス-クロロメチル-ベンゼンの代わりに1,4-ビス-クロロメチル-ナフタレンを使って合成する。

生成率は68%で、マスペクトラム $m/e$ が486であった。

元素分析：実験測定C：88.92%、H：5.42%、N：5.64%

理論値：C：88.89%、H：5.35%、N：5.76%

## 【実施例8】

## 【0109】

化合物(9)の合成；

化合物(2)の合成方法によって化合物(9)を合成する。1,4-ビス-クロロメチル-ベンゼンの代わりに、1,5-ビス-クロロメチル-ナフタレンを使って合成する。

生成率は75%で、マスペクトラム $m/e$ が486であった。

元素分析：実験測定C：88.94%、H：5.39%、N：5.61%

理論値：C：88.89%、H：5.35%、N：5.76%

## 【実施例9】

## 【0110】

化合物(10)の合成；

化合物(2)の合成方法によって化合物(10)を合成する。1,4-ビス-クロロメチル-ベンゼンの代わりに、9,10-ビス-(クロロメチル-フェニル)-アントラセンを使って合成する。

生成率は70%で、マスペクトラム $m/e$ が586であった。

元素分析：実験測定C：89.75%、H：5.16%、N：5.32%

理論値：C：89.55%、H：5.22%、N：5.22%

## 【実施例10】

## 【0111】

化合物(11)の合成；

化合物(2)の合成方法によって化合物(11)を合成する。1,4-ビス-クロロメチル-ベンゼンの代わりに、9,10-ビス-(4-クロロメチル-フェニル)-アントラセンを使って合成する。

生成率は77%で、マスペクトラム $m/e$ が688であった。

元素分析：実験測定C：90.85%、H：5.12%、N：3.96%

理論値：C：90.70%、H：5.23%、N：4.07%

(32)

## 【0112】

化合物(12)の合成；

化合物(2)の合成方法によって化合物(12)を合成する。1,4-ビスクロロメチルベンゼンの代わりに、4,4'-ビスクロロメチル-2,2'-ジメチルビフェニルを使って合成する。

生成率は77%で、マスペクトラムm/eが540であった。

元素分析:実験測定C:88.99%、H:5.95%、N:5.06%

理論値:C:88.89%、H:5.93%、N:5.19%

## 【実施例12】

## 【0113】

化合物(13)の合成；

化合物(2)の合成方法によって化合物(13)を合成する。1,4-ビスクロロメチルベンゼンの代わりに、2,7-ビスクロロメチル-9,9-ジメチル-9H-フルオレンを使って合成する。、生成率は75%で、マスペクトラムm/eが552であった。

元素分析:実験測定C:88.99%、H:5.75%、N:5.13%

理論値:C:89.13%、H:5.80%、N:5.07%

## 【実施例13】

## 【0114】

化合物(14)の合成；

化合物(2)の合成方法によって化合物(14)を合成する。1,4-ビスクロロメチルベンゼンの代わりに、2,7-ビスクロロメチル-9,9-ジフェニル-9H-フルオレンを使って合成する。、生成率は77%で、マスペクトラムm/eが676であった。

元素分析:実験測定C:90.39%、H:5.19%、N:4.23%

理論値:C:90.53%、H:5.33%、N:4.14%

## 【実施例14】

## 【0115】

化合物(15)の合成；

化合物(2)の合成方法によって化合物(15)を合成する。1,4-ビスクロロメチルベンゼンの代わりに、4,4'-ビスクロロメチルジスチレンを使って合成する。

生成率は65%で、マスペクトラムm/eが538であった。

元素分析:実験測定C:89.15%、H:5.53%、N:5.26%

理論値:C:89.22%、H:5.58%、N:5.20%

## 【実施例15】

## 【0116】

化合物(16)の合成；

文献資料(B. K. Koene, et al. Chem. Mater. 1998, 10, 2235)の銅触媒でのUllman重合反応によって合成する。反応原料は0.1molの粉状銅、0.015molの18-crown-6及び0.2molのK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>であった、窒素の環境でo-ジクロロベンゼン、0.1molの4,4

-ジヨードフェニルメタン及び0.21molのカルバゾールを加入した。180°C-200°Cに加熱し、16-48時間に反応させる。化学反応が完成後、熱い状態で濾過する。

生成率は82%で、マスペクトラムm/eが498であった。

元素分析:実験測定C:89.36%、H:5.15%、N:5.72%

理論値:C:89.16%、H:5.22%、N:5.62%

## 【実施例16】

## 【0117】

化合物(17)の合成；

化合物(16)の合成方法によって化合物(17)を合成する。カルバゾールの代わりに、9H-カルバゾール-3-カルボニトリルを使って合成する。

(33)

理論値:C:85.38%, H:4.41%, N:10.21%

## 【実施例17】

【0118】

化合物(18)の合成;

化合物(16)の合成方法によって化合物(18)を合成する。カルバゾールの代わりに、9H-カルバゾール-3,6-ジカルボニトリルを使って合成する。

生成率は58%で、マスペクトラムm/eが598であった。

元素分析:実験測定C:82.33%, H:3.75%, N:13.99%

理論値:C:82.26%, H:3.70%, N:14.04%

## 【実施例18】

【0119】

化合物(27)の合成;

化合物(16)の合成方法によって化合物(27)を合成する。ビス-(4-ヨードフェニル)メタンの代わりに9,9-ビス-(4-ヨードフェニル)-9H-フルオレンを使って合成する。

生成率は65%で、マスペクトラムm/eが648であった。

元素分析:実験測定C:90.65%, H:4.52%, N:4.46%

理論値:C:90.74%, H:4.94%, N:4.32%

## 【実施例19】

【0120】

化合物(28)の合成;

化合物(2)の合成方法によって化合物(28)を合成する。1,4-ビスクロロメチルベンゼンの代わりに、9,9-ビス-(4-クロロメチルフェニル)-9H-フルオレンを使って合成する。

生成率は68%で、マスペクトラムm/eが676であった。

元素分析:実験測定C:90.49%, H:5.53%, N:4.22%

理論値:C:90.53%, H:5.33%, N:4.14%

## 【実施例20】

【0121】

化合物(29)の合成;

化合物(16)の合成方法によって化合物(29)を合成する。9,9-ビス-(4-ヨードフェニル)-9H-フルオレンの代わりに9,9-ビス-(4-ヨードビフェニル-4-イル)-9H-フルオレンを使って合成する。

生成率は66%で、マスペクトラムm/eが800であった。

元素分析:実験測定C:91.65%, H:4.95%, N:3.46%

理論値:C:91.50%, H:5.00%, N:3.50%

## 【実施例21】

【0122】

化合物(31)の合成;

化合物(2)の合成方法によって化合物(31)を合成する。1,4-ビスクロロメチルベンゼンの代わりに、2,7-ビスクロロメチル-9,9'-スピロビスフルオレンを使って合成する。

生成率は75%でマスペクトラムm/eが674であった。

元素分析:実験測定C:90.39%, H:5.46%, N:4.22%

理論値:C:90.77%, H:5.08%, N:4.15%

## 【実施例22】

【0123】

化合物(32)の合成;

化合物(14)の合成方法によって化合物(32)を合成する。カルバゾールの代わりに、3-フェニル-9H-カルバゾールを使って合成する。

(34)

生成率は62%で、マスペクトラム $m/e$ が828であった。

元素分析；実験測定C：91.35%，H：5.44%，N：3.19%

理論値：C：91.27%，H：5.35%，N：3.38%

### 【実施例23】

#### 【0124】

化合物(33)の合成；

化合物(14)の合成方法によって化合物(33)を合成する。カルバゾールの代わりに、3,6-ジフェニル-9H-カルバゾールを使って合成する。

生成率は55%で、マスペクトラム $m/e$ が980であった。

元素分析：実験測定C：91.68%，H：5.38%，N：2.72%

理論値：C：91.80%，H：5.34%，N：2.85%

#### 【0125】

〈有機EL素子の製造〉

本発明によるカルバゾール誘導体は、ホスト材料として幾つかの燐光色素を添加して高輝度高効率の有機EL素子を製造可能にし、特にその高い三重項エネルギーは高エネルギー青色燐光色素に匹敵するほど、高効率で安定した青色EL燐光発光を実現させる。この類の素子の典型的な構造は以下のとおりである。

なお、本発明の素子のスペクトルを図1に示す。

#### 【0126】

陽極(ITO)/正孔輸送層(HTL)/色素をドープした発光層(カルバゾール誘導体：燐光色素)/正孔ブロック層(HBL)(/電子輸送層(ETL))/陰極(金属電極)となっている。

(1) 正孔注入と輸送層：通常では厚みが5nm-5 $\mu$ mで優先選択項の化合物にはフタロシアニン化合物や芳香アミン類化合物等があり、最も常用的なのは4,4'-ジ[N-(1-ナフタリル)-N-ベンジルアミノ]バイベンゼン(NPBという)、N,N

-ジ(3-メチルベンジル)-N,N

-ジフェニルバイベンゼン(TPD)、1,3,5-トリ(3-メチルベンジルアミノ)ベンゼン(m-MTDATA)等。

(2) 正孔ブロック層は正孔ブロック材料とされ、優先選択項の化合物には2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCPという)、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(Bphenという)等がある。

(3) 電子輸送注入層：この層の材料については、具体的な事例は8-ヒドロキシキノナルミニウム(Alq3)及びその誘導体等があり、また正孔ブロック層と同じ材料を使っても可能である。

本発明における具体的な素子の実施例を以下に説明する。

### 【実施例24】

#### 【0127】

化合物(2)(DCB)をホスト材料として利用し、青色燐光色素FIrpicを添加して、青色EL素子を製造する。

洗浄された酸化インジウム-酸化錫(ITO)被覆ガラスピースに、真空蒸発によって40nmの正孔輸送材料N,N'-ジベンジル-N,N'-ジ(N-ベンジル-1-ナフタリルアミノ)-バイベンジルアミン(NPB)を順次に蒸気メッキし、発光層を本発明による化合物(2)と8%(質量パーセンテージ)の青色燐光色素FIrpicにし、さらに30nmの正孔ブロックと電子輸送層Bphenと200nmの金属Mg:Ag(10:1)合金を陰極とする。発光層の厚みを50、40、30、20nmの順に変更させ、四つの素子を作る。

その性能係数は表1の通り。

#### 【0128】

(35)

【表1】

ITO/NPB(40nm)/DCB(xnm)+Firpic(8wt.%) /Bphen(30nm)/Mg:Agメイン素子の性能係数

発光層の厚み(nm)	50	40	30	20
最大発光効率(cd/A)	8.7	9	9.8	8
作動電圧(V)	5.3	5	4.8	4.1
最大輝度(cd/m <sup>2</sup> )	16480	16420	14000	12700

## 【実施例25】

## 【0129】

化合物(4)をホスト材料として利用し、青色燐光色素Firpicを添加して、青色EL素子を製造する。素子構造はITO/NPB(40nm)/化合物(4) : Firpic(8%)(30nm)/Bphen(30nm)/Mg:Agである。

素子製造プロセスは実施例24と同じで、最大発光輝度は14500cd/m<sup>2</sup>、起動電圧は5V、最大発光効率9.7cd/Aであった。

## 【実施例26】

## 【0130】

化合物(17)をホスト材料として利用し、青色燐光色素Firpicを添加して、青色EL素子を製造する。素子構造はITO/NPB(40nm)/化合物(17) : Firpic(8%)(30nm)/Bphen(30nm)/Mg:Agである。

素子製造プロセスは実施例24と同じで、最大発光輝度は13500cd/m<sup>2</sup>、起動電圧は4.5V、最大発光効率は10cd/Aであった。

## 【実施例27】

## 【0131】

化合物(27)(CPF)をホスト材料として利用し、青色燐光色素Firpicを添加して、青色EL素子を製造する。素子構造はITO/NPB(40nm)/化合物(27) : Firpic(8%)(30nm)/Bphen(30nm)/Mg:Agである。

素子製造プロセスは実施例24と同じ、発光周波数は472nmで、最大輝度は21100cd/m<sup>2</sup>(電圧が16.6Vの場合)で、最大発光効率は11.4cd/A(電流密度が8.3A/m<sup>2</sup>の場合)である。

## 【実施例28】

## 【0132】

化合物(27)(CPF)をホスト材料として利用し、緑色燐光色素Ir(ppy)<sub>3</sub>を添加して、緑色EL素子を製造する。

洗浄された酸化インジウム-酸化錫(ITO)被覆ガラスピースに、真空蒸発によって40nmの正孔輸送材料N,N'-ジベンジル-N,N'-ジ(N-ベンジル-1-ナフタリルアミン)-バイベンジルアミン(NPB)を順次に蒸気メッキし、30nmの発光層を本発明による化合物(27)と6%(質量パーセンテージ)の緑色燐光色素Ir(ppy)<sub>3</sub>にし、さらに30nmの正孔ブロックと電子輸送層Bphenと200nmの金属Mg:Ag(10:1)合金を陽極とする。測定によって当該素子の性能は下記の通り：発光周波数は520nmで、最大輝度は11570cd/m<sup>2</sup>(電圧が11Vの場合)で、最大発光効率は30.5cd/A(電流密度が8.5A/m

2の場合)である。

## 【実施例29】

## 【0133】

化合物(33)をホスト材料として利用し、青色燐光色素Firpicを添加して、青色EL素子を製造する。素子構造はITO/NPB(40nm)/化合物(33) : Firpic(8%)(30nm)/Bphen(30nm)/Mg:Agである。

素子製造プロセスは実施例24と同じで、最大発光輝度は13500cd/m<sup>2</sup>、起動電圧は4.5V、最大発光効率は10cd/Aであった。

## 【0134】

実施例をもって本発明を説明したが、本発明は上記実施例に限られていないことは言う

(36)

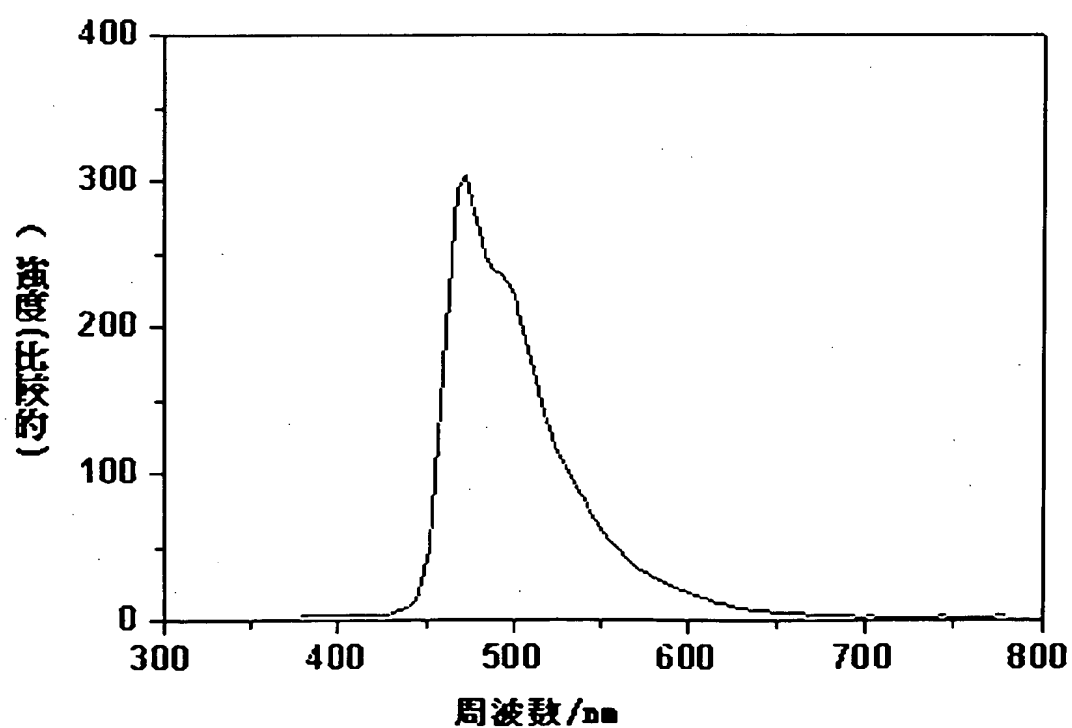
までもない。特許請求の範囲に本発明の範囲がまとめられており、本発明の原理に基づき、各実施例に対する全ての変更が本発明の特許請求の範囲内にあることを当業者がよく理解されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【0135】

【図1】 製造された素子のスペクトル

【図1】



---

フロントページの続き

(72) 発明者 喬 絹

中華人民共和国北京市海淀区清華園清華大学有機光電子実験室

(72) 発明者 王 健華

中華人民共和国北京市海淀区清華園清華大学有機光電子実験室

(72) 発明者 王 立鐸

中華人民共和国北京市海淀区清華園清華大学有機光電子実験室

(72) 発明者 段 煉

中華人民共和国北京市海淀区清華園清華大学有機光電子実験室

(72) 発明者 雷 鋼鉄

中華人民共和国北京市海淀区清華園清華大学有機光電子実験室

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB11 DB03 FA01

4C204 BB05 BB09 CB25 DB01 EB01 FB16 GB01 GB03 GB07 GB11

GB23